

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

INTERNATIONALE ZOSAMINIENAR	DELL	AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)
(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/09106
C09J 4/00, C08F 222/32	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Februar 1999 (25.02.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP (22) Internationales Anmeldedatum: 8. August 1998 (CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
(30) Prioritätsdaten: 197 35 782.2 18. August 1997 (18.08.97) (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).	HENKI	
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MISIAK, Hanns [DE/DE]; Schulstrasse 5, D-30974 Wennigss GRUBER, Werner [DE/DE]; Franz-Karl-Kreme 7, D-41352 Korschenbroich (DE). BEHN, [DE/DE]; Rathelbeckstrasse 276, D-40627 D (DE). GOLOLOBOV, Yuri [RU/RU]; Vavilovst V334, Moscow 11783 (RU).	en (Di er-Stras Dagn Düsselde	3). se par prf

- (54) Title: THERMOSTABLE CYANOACRYLATE ADHESIVES
- (54) Bezeichnung: THERMOSTABILE CYANACRYLAT-VERKLEBUNGEN

(57) Abstract

The invention relates to the use of thermostable cyanoacrylate adhesives containing additives of equimolar combinations of diisocyanates and bisphenols. Said adhesives improve the capacity of the resulting adhesive bonds to resist heat. The storage stability of these compositions remains intact and the hardening time is not significantly extended.

(57) Zusammenfassung

Verwendung von Cyanacrylat-Klebstoffen, die Zusätze von equimolaren Kombinationen aus Diisocyanaten und Bisphenolen enthalten, verbessern die Wärmebeständigkeit derartig hergestellter Klebeverbindungen, ohne daß die Lagerstabilität dieser Zusammensetzungen beeinträchtigt wird oder daß die Abbindezeit signifikant verlängert wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IB	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/09106 PCT/EP98/05051

Thermostabile Cyanacrylat-Verklebungen

Die Erfindung betrifft eine Cyanacrylat-Klebstoff-Zusammensetzung mit verbesserter Wärmebeständigkeit sowie deren Herstellung und Verwendung.

Cyanacrylat-Klebstoffe sind einkomponentige Reaktionsklebstoffe auf der Basis von monomeren 2-Cyanoacrylsäureestern. Sie haben sich den Markt durch ihre äußerst schnelle Aushärtung erobert, je nach Klebstoffzusammensetzung, Substrat und Geometrie der Klebefuge beträgt die Aushärtung nur wenige Sekunden. Die resultierenden Eigenschaften der Verklebung erfüllen viele der in der industriellen Praxis gestellten Anforderungen. Trotzdem sind sie in speziellen Anwendungsfällen noch verbesserungsbedürftig. Bekanntlich haben die Cyanacrylate eine sehr niedrige Ceiling-Temperatur. Aus diesem Grunde ist z.B. schon bei längerer Temperaturbelastung der Verklebung um 100 °C eine Depolymerisation möglich, deshalb vertragen mit herkömmlichen Cyanacrylat-Klebstoffen gefügte Verklebungen keine längeren Temperaturbelastungen von mehr als 80 °C.

Es gibt bereits mehrere Vorschläge, die Temperaturbelastbarkeit von Cyanacrylat-Verklebungen zu verbessern. Gemäß der DE 3220591 erhält man Cyanacrylat-Klebstoffe mit verbesserten thermischen Eigenschaften, wenn man a) mindestens polymerisierbares Cyanacrylat-Monomer, b) etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-% mindestens eines polymerisierbaren Acrylatesters und c) etwa 0,1 bis 20 Gew.-% eines Zusatzes wie z.B. Maleinimid zu einer Klebstoffzusammensetzung mischt.

Gemäß der EP-A-579476 sollen cyclische oder lineare Schwefelverbindungen der allgemeinen Formel

 $R^1O-SO_2-OR^1$, $R^1O-SO-OR^1$, R^1-SO-R^1 , R^1SO-OR^1

in einer Menge von etwa 0,1 bis 10 Gew.-% zu den Cyanacrylaten zugegeben werden.

Die WO 94/15907 beschreibt Cyanacrylat-Klebstoffe mit verbesserter Beständigkeit gegen Wärme und Feuchtigkeit. Dort wird vorgeschlagen, den Cyanacrylat-Monomeren lineare Polymere auf der Basis von Polyisobutylen oder Polyalkylmethacrylaten mit Cyanacrylat-Endgruppen zuzufügen. Konkrete Angaben über die Klebstoff-Zusammensetzung und ihre Klebeeigenschaften werden nicht gemacht.

Die DE-A-19519958 beschreibt Cyanacrylat-Klebstoffe mit verbesserter Wärmebelastbarkeit. Gemäß der Lehre dieser Schrift soll den üblichen Monocyanacrylsäureestern noch eine wirksame Menge eines Biscyanacrylates zugefügt werden. Dabei sollen die Biscyanacrylate durch Reaktion von 2-Cyanacrylsäure oder deren Alkylester mit Diolen in Gegenwart von Sulfonsäuren als Katalysator in Lösung hergestellt werden. Dieser Zusatz von Biscyanacrylaten erhöht zwar die Wärmebeständigkeit derartiger Klebstoffe, zur Erzielung der notwendigen Lagerstabilität der Klebstoff-Zusammensetzungen müssen die Biscyanacrylate jedoch eine sehr hohe Reinheit besitzen. Dies bedeutet, daß ihre Herstellung aufwendig und daher nicht sehr wirtschaftlich ist.

Die noch unveröffentlichte DE 19640202 schlägt den Zusatz von 2-Cyanopentadiensäurealkylestern zu einem üblichen monomeren 2-Cyanacrylsäureester oder Mischungen von 2-Cyanacrylsäureestern vor. Zusätzlich soll noch eine wirksame Menge an mindestens einem Alkylen-bis(2-cyanopentadienoat) vorhanden sein. Es wird darauf hingewiesen, daß die Alkylen-bis(2-cyanopentadienoate) besonders rein sein müssen.

Ausgehend von diesem Stand der Technik ergab sich als Aufgabe, einen Cyanacrylat-Klebstoff bereitzustellen, der eine deutliche Erhöhung der Temperaturbelastbarkeit derartig hergestellter Verklebungen gewährleistet. Weiterhin soll dieser Klebstoff gegenüber den herkömmlichen Cyanacrylat-Klebstoffen ein unverändert gutes Lagerverhalten besitzen und trotzdem eine akzeptable kurze Aushärtungszeit ermöglichen.

Die erfindungsgemäße Lösung ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen darin, daß die Cyanacrylat-Klebstoff-Zusammensetzung neben mindestens

einem üblichen Monocyanoacrylsäureester noch Di- oder Polyisocyanate und Bisphenole enthält.

Unter "üblichen Monocyanoacrylsäureester" sind folgende Stoffe der allgemeinen Formel I zu verstehen:

$$H_2C = C(CN)-CO-O-R$$
 (I).

In ihr ist R eine Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkoxyalkyl-, Aralkyl- oder Haloalkylgruppe, insbesondere eine Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Allyl-, Methallyl-, Crotyl-, Propargyl-, Cyclohexyl-, Benzyl-, Phenyl-, Cresyl-, 2-Chorethyl-, 3-Chlorpropyl-, 2-Chlorbutyl-, Trifluorethyl-, 2-Methoxyethyl-, 3-Methoxybutyl- und 2-Ethoxyethylgruppe. Die vorgenannten Cyanoacrylate sind dem Klebstoffachmann bekannt, vgl. Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Band. A1, S. 240, Verlag Chemie Weinheim (1985) sowie US-PS 3 254 111 und US-PS 3 654 340. Bevorzugte Monomere sind die Allyl-, Methoxyethyl-, Ethoxyethyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl- oder Butyl-Ester der 2-Cyanoacrylsäure. Die Monocyanoacrylsäureester stellen den größten Gewichtsanteil der polymerisierbaren Monomeren im Klebstoff dar.

Als erfindungsgemäß einzusetzende Isocyanat-Verbindungen finden bevorzugt die folgenden Diisocyanate Verwendung:

4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Gemisch der isomeren MDI, Toluylendiisocyanat (TDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-Trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) m- oder p-Tetramethylxylendiisocyanat(m- oder p-TMXDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H₁₂ MDI), Dimerfettsäure-Diisocyanat oder deren Mischungen. Ganz besonders bevorzugt ist dabei das MDI. Außerdem lassen sich auch Polyisocyanate mit höherer Funktionalität als 2 einsetzen, beispielhaft erwähnt sei das aus der DE-1285988 bekannte Phosphoryltriisocyanat sowie der Thiophosphorsäure-tris-(p-isocyanto-phenylester), das Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat sowie die verschiedenen isomeren trifunktionellen Homologen des Diphenylmethandiisocyanats (MDI).

Bisphenole im Sinne der vorliegenden Erfindung sind die aromatischen Dihydroxyverbindungen wie Bisphenol A, Bisphenol F, Bis(hydroxy-diphenyl), Isomere des Dihydroxynaphthalin (isomerenrein oder Mischung mehrerer Isomerer), Isomere des Dihydroxyanthracens (isomerenrein oder Mischung mehrerer Isomerer), Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan oder deren Mischungen.

Die Mischung aus Diisocyanat und Bisphenol wird der Cyanacrylat-Klebstoff-Mischung in Mengen von 2 bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 15 Gew.-% zugesetzt. Ganz besonders bevorzugt ist ein Bereich von 2 bis 10 Gew.-%. Vorzugsweise liegen die Dioder Triisocyanate und die Bisphenole in gleichen molaren Mengen vor.

Weiterhin kann die Klebstoff-Zusammensetzung weitere an sich bekannte Additive enthalten wie z.B. Weichmacher, Verdicker, Stabilisatoren, Farbstoffe, Beschleuniger usw. Vorzugsweise enthält der Klebstoff an sich bekannte Stabilisatoren wie z.B. Hydrochinon und/oder Schwefeldioxid und/oder Bortrifluorid. Auch können bei dem Einsatz des Klebstoffes zur Herstellung von Verklebungen an sich bekannte Primer zur Oberflächenvorbehandlung der Substrate eingesetzt werden.

Der Klebstoff wird wie üblich durch Mischen der Komponenten hergestellt, vorzugsweise durch Lösen der jeweiligen Zusätze bei Raumtemperatur. Die Lagerstabilität der neuen Klebstoffe beträgt bei 60 °C mehr als 3 Tage, was einer Lagerstabilität von über 3 Monaten bei Raumtemperatur entspricht.

Der erfindungsgemäße neue Cyanacrylatklebstoff eignet sich besonders für Verklebungen mit hohen thermischen Anforderungen z.B. zum Verkleben von elektrischen und elektronischen oder optischen Bauteilen. Die so verklebten Substrate weisen die folgenden Vorteile gegenüber mit herkömmlichen Cyanacrylaten verklebten Substraten auf:

- eindeutige Erhöhung der Temperaturbelastbarkeit der Cyanacrylat-Verbindungen
- Verbesserung der Temperaturbeständigkeit (Durability) von mit Cyanacrylatklebstoffen verklebten Verbindungen
- Reduzierung der Sprödigkeit typischer Polycyanacrylate durch den Einbau weniger spröder Polyurethane in die Polymermatrix
- Erzielung elastifizierter (toughened) Cyanacrylate, da durch die Auswahl des Bisisocyanates flexiblere Polyurethane möglich sind
- die Haftung zu verschiedenen Materialien, insbesondere Kunststoffen wird durch den in situ generierten Polyurethananteil deutlich verbessert
- Erhöhung der Leistungsfähigkeit der Cyanacrylatklebstoffe bei gleichzeitiger Reduzierung der Herstellkosten, da die erfindungsgemäßen Zusätze preiswerter sind als die gemäß Stand der Technik vorgeschlagenen Bis-cyanacrylate oder Cyanopentadienoate.

Vorteilhaft ist weiterhin, daß durch die erfindungsgemäßen Zusätze die Polymerisationsgeschwindigkeit – d.h. die Abbindegeschwindigkeit z.B. an EPDM-Substraten – nur unwesentlich verlängert wird, beispielsweise von 3 Sekunden auf 5 Sekunden. Außerdem wird die Lagerstabilität der Klebstoffzusammensetzung nur unwesentlich beinträchtigt.

Die Erfindung wird nun anhand von Beispielen im einzelnen erläutert:

Beispiele 1 bis 7:

Zu einem handelstüblichen mit Polymethylmethacrylat als Verdicker versetzten Cyanacrylsäureethylester, der auf übliche Weise stabilisiert war (Sicomet 63, Firma Sichel) wurden 2,5 Gew.-% bis 10 Gew.-% von equimolaren Mengen an 4,4°-Diphenylmethandiisocyanat + Bis(4-hydroxyphenyl)sulphon (M/S) bzw. 4,4°-Diphenylmethandiisocyanat + Bisphenol-A (M/A) bzw. Toluylendiisocyanat (TDI) + Bisphenol-A (T/A) hinzugefügt und homogen gelöst. Eine dreitägige Lagerung dieser Zusammensetzungen bei 60 °C bewirkte keine signifikante Viskositätserhöhung, d.h. es

ist davon auszugehen, daß diese Mischungen mindestens 3 Monate bei Raumtemperatur lagerstabil sind.

Es wurden Verklebungen von sandgestrahlten Aluminiumblechen hergestellt, an denen Zugscherfestigkeiten nach Raumtemperaturlagerung sowie nach thermischer Belastung der Verklebung durchgeführt wurden.

Die Ergebnisse der Zugscherfestigkeitstests sind in der nachfolgenden Tabelle im Vergleich zu nicht modifizierten Sicomet 63 aufgeführt.

Tabelle 1:

Beispiel	Zusammensetzung ¹	RT ²	130°C3	130/130°C4
1	2,5 %M/S	9	3	1,3
2	5 % M/S	6	2	2
3	2,5 % M/A	15,9	1,2	1,7
4	5 % M/A	14,8	1,5	2,6
5	10 % M/A	15,8	2,2	0,7
6	2,5 % T/A	10,3	1,2	0,7
7	5 % T/A	10,8	1,4	0,9
Vergleich	Sicomet 63 unmodifiziert	15,5	0,6	0.9

- 1.) Zusatz von x Gew.-% einer equivalenten Menge an Diisocyanat und Bisphenol
- 2.) Zugscherfestigkeit in N/mm² bei Raumtemperatur
- Aufheizen der verklebten Substrate auf 130 °C und Bestimmung der Zugscherfestigkeit in N/mm²
- 4.) Aufheizen der verklebten Substrate auf 130 °C und Lagern 1 Tag bei 130 °C, danach Bestimmung der Zugscherfestigkeit

Aus den vorstehenden Versuchen geht deutlich hervor, daß die Cyanacrylatklebstoff-Zusammensetzungen, die die erfindungsgemäßen Zusätze von Diisocyanat und Bisphenol enthalten bei hohen Temperaturen eine signifikant höhere Zugscherfestigkeit aufweisen als die unmodifizierten Verklebungen.

Patentansprüche

- Cyanacrylat-Klebstoff-Zusammensetzung auf der Basis von Estern der Cyanacrylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß sie Diisocyanate und Bisphenole enthält.
- 2.) Cyanacrylat-Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Diisocyanate und Bisphenole in gleichen molaren Mengen vorliegen.
- 3.) Cyanacrylat-Klebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß er bis zu 25 Gew.-%, vorzugsweise bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-% einer equimolaren Mischung aus Diisocyanat und Bisphenol enthält.
- 4.) Cyanacrylat-Klebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Diisocyanat ausgewählt wird aus 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Gemisch der isomeren MDI, Toluylendiisocyanat (TDI), 1-Isocyanatomethyl-3-isocyanato-1,5,5-Trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) m- oder p-Tetramethylxylendiisocyanat(m- oder p-TMXDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H₁₂ MDI), Dimerfettsäure-Diisocyanat oder deren Mischungen.
- 5.) Cyanacrylat-Klebstoff nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bisphenol ausgewählt wird aus Bisphenol A, Bisphenol F, Bis(hydroxy-diphenyl), Isomere des Dihydroxynaphthalin (isomerenrein oder Mischung mehrerer Isomerer), Isomere des Dihydroxyanthracens (isomerenrein oder Mischung mehrerer Isomerer), Hydrochinon, Resorcin, Brenzcatechin, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)butan oder deren Mischungen.

- 6.) Verwendung der Cyanacrylat-Klebstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 zum thermostabilen Verkleben von elektrischen, elektronischen oder optischen Bauteilen.
- 7.) Verfahren zur Herstellung von Cyanacrylat-Klebstoffen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß einer nach herkömmlichen Verfahren hergestellten Zusammensetzung von Estern der Cyanacrylsäure Diisocyanate und Bisphenole durch Mischen und/oder Auflösen zugefügt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interr iai Application No PCT/EP 98/05051

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C09J4/00 C08F222/32		
According t	to International Patent Classification (IPC) or to both national classific	cation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed by classifica CO9J CO9D CO8F	tion symbols)	
Documenta	ation searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields se	earched
Electronic o	data base consulted during the international search (name of data b	ase and, where practical, search terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 634 644 A (IRVING EDWARD E 6 January 1987 see the whole document, especia I and examples with cyanoacryla	lly resin composition	1,4-7
А	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 263, 22 July 1988 å JP 63 046282 A (SEMEDAIN KK), 27 February 1988 see abstract see also Derwent abstract 88-0		1,4,6
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 291, 3 June 1994 & JP 06 057215 A (TAOKA CHEM. (1 March 1994 see abstract	CO. LTD.),	1,5,6
Fur	ther documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	d in annex.
"A" docum consi "E" earlier filling "L" docum whick citati "O" docum other "P" docum later	nent defining the general state of the art which is not idered to be of particular relevance of cocument but published on or after the international date ent which may throw doubts on priority claim(s) or in is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) ment referring to an oral disclosure, use, exhibition or means enent published prior to the international filing date but than the priority date claimed	"T" later document published after the int or priority date and not in conflict will cited to understand the principle or the invention of particular relevance; the cannot be considered novel or cannot involve an inventive step when the document of particular relevance; the cannot be considered to involve an is document is combined with one or ments, such combined with one or ments, such combination being obvious in the art. "&" document member of the same patent Date of mailing of the International set.	n the application but neory underlying the claimed invention at be considered to ocument is taken alone claimed invention neore other such docupent such docupent as person skilled at family
	10 December 1998	23/12/1998	
Name and	I mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL • 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Authorized officer Bettels, B	
i	Fax: (+31-70) 340-3016	20000.0, 0	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Intern .ai Application No PCT/EP 98/05051

	information on patent family members		PCT/EP	PCT/EP 98/05051	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent fa member	mily r(s)	Publication date	
US 4634644 A	06-01-1987	EP 014	16384 A 16505 A 58441 A	13-12-1988 26-06-1985 19-08-1985	
	,				
		,			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. naies Aktenzeichen
PCT/EP 98/05051

A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES C09J4/00 C08F222/32		
No ab da da da		Stiction and day IDV	
	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	MIRALIOT UIU GOT IFN	
	RCHIERTE GEBIETE rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole	a)	
IPK 6	C09J C09D C08F	- ,	
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sow	veit diese unter die recherchierten Gebiete	tallen
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	me der Datenbank und evtl. verwendete S	Suchbegriffe)
C. ALS WE	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 4 634 644 A (IRVING EDWARD ET 6. Januar 1987 siehe gesamtes Dokument, insbesond Harzzusammensezung I sowie Beispid Cyanoacrylaten	dere	1,4-7
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 263, 22. Juli 1988 & JP 63 046282 A (SEMEDAIN KK), 27. Februar 1988 siehe Zusammenfassung siehe auch Derwent abstract 88-09	5580	1,4,6
Α	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 018, no. 291, 3. Juni 1994 & JP 06 057215 A (TAOKA CHEM. CO 1. März 1994 siehe Zusammenfassung	. LTD.),	1,5,6
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besonder *A* Veröft aber *E* ätteres Anme *L* Veröft schei ande edle edle odl o ausg *O* Veröff eine *P* Veröff dem	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist s Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweitelhaft er- nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie eführt) entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen Anmeidedatum, aber nach beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	kann nicht als auf erfinderischer Tätig werden, wenn die Veröffentlichung mi Veröffentlichungen dieser Kategorie ir diese Verbindung für einen Fachmanr "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselber	t worden ist und mit der ir zum Verständnis des der oder der ihr zugrundellegenden utung; die beanspruchte Erfindung chung nicht als neu oder auf achtet werden utung; die beanspruchte Erfindung keit beruhend betrachtet t einer oder mehreren anderen in Verbindung gebracht wird und in nahellegend ist in Patentfamilie ist
	Abschlusses der internationalen Recherche 10. Dezember 1998	Absendedatum des internationalen Re 23/12/1998	acinative ichis
	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Bettels, B	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern ales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05051

	<u> </u>	PCT/EP 98/05051		
Im Recherchenbericht geführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	. M	litglied(er) der Patentiamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4634644 A	06-01-1987	CA EP JP	1246384 A 0146505 A 60158441 A	13-12-1988 26-06-1985 19-08-1985
	•			